

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 janvier 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/002242 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01F 17/00, A01N 25/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02239

(22) Date de dépôt international : 27 juin 2002 (27.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/08744 27 juin 2001 (27.06.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MORVAN,
Mikel [FR/FR]; 35, rue Georges Guynemer, F-92600 As-
nieres (FR). SENECHAL, Alain [FR/FR]; 95, rue de Paris,
F-94220 Charenton (FR).

(74) Mandataire : WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Ser-
vices, Direction De La Propriété Industrielle, 40, Rue de
la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: DISPERSION COMPRISING AN EMULSION HAVING AN AQUEOUS PHASE WITH HIGH IONIC STRENGTH

(54) Titre : DISPERSION COMPRENANT UNE EMULSION DONT LA PHASE AQUEUSE EST DE FORCE IONIQUE ELE-
VEE

(57) Abstract: The invention relates to a dispersion comprising at least one emulsion of an organic phase in an aqueous phase, said aqueous phase comprising a soluble salt content of at least 0.5 mol/l. The invention is characterised in that the aqueous phase contains at least one amphiphilic block copolymer, comprising at least one hydrophilic block, selected from copolymers which: (i) do not display macroscopic separation of phases in solution at 1 % weight, in a mixture of water and KBr, the concentration of KBr being identical to that of soluble salt in the dispersion, at 20 °C; (ii) have a hydrophilic block(s)/hydrophobic block(s) mass ratio of between 40/60 and 95/5. The invention also relates to a method of producing a dispersion consisting in preparing an aqueous solution of copolymer and soluble salt and adding the organic phase thereto which, optionally, comprises an active material. Moreover, said invention relates to the use of such dispersions in relation to phytosanitary formulations.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une dispersion comprenant au moins une émulsion d'une phase organique dans une phase aqueuse ; la phase aqueuse comprenant une teneur en sel soluble d'au moins 0,5 mol/l, caractérisée en ce que la phase aqueuse comprend au moins un copolymère à blocs amphiphile, comprenant au moins un bloc hydrophile, choisi parmi les copolymères : (i) qui ne font pas apparaître de séparation macroscopique de phases en solution à 1% poids, dans un mélange eau et KBr ; la concentration en KBr étant identique à celle en sel soluble de la dispersion, à 20°C ; (ii) dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 40/60 et 95/5. Elle a de même pour objet un procédé d'obtention d'une dispersion consistant à préparer une solution aqueuse de copolymère et de sel soluble, à laquelle on ajoute la phase organique comprenant éventuellement une matière active. Elle a de même trait à l'utilisation de telles dispersions dans les domaines des formulations phytosanitaires.

WO 03/002242 A1

DISPERSION COMPRENANT UNE EMULSION DONT LA PHASE AQUEUSE EST DE FORCE IONIQUE E
LEVEE

5

10

La présente invention a pour objet des dispersions comprenant une émulsion huile dans eau, telle que la force ionique de la phase aqueuse de l'émulsion est élevée, de même qu'un procédé de préparation de telles dispersions et leurs utilisations dans les domaines des formulations phytosanitaires.

15

Les dispersions, et notamment les émulsions, sont des moyens de plus en plus utilisés pour combiner des matières actives non miscibles entre elles, voire incompatibles. Dans ce cas de figure, on rencontre très souvent le cas où il faut stabiliser, sous la forme d'une émulsion, une matière active hydrophobe et une matière active hydrophile sous forme de sel soluble dans l'eau. Ce mode de mise en œuvre ne pose pas de problème trop important lorsque les dispersions sont telles que la phase aqueuse est de force ionique relativement peu élevée. Mais la situation est tout autre lorsque la concentration en matière(s) active(s) devient très élevée dans cette phase, en d'autres termes lorsque la force ionique de la phase aqueuse est importante. Or il est important de pouvoir disposer de dispersions dont une concentration est élevée en

20

25

matière(s) active(s), de manière à en augmenter l'efficacité (teneur plus importante, mélange de matières actives avec optimisation des ratios, entre autres). Ces dispersions sont destinées ensuite à être diluées par l'utilisateur, avant leur mise en œuvre.

30

La difficulté est que lorsque l'on prépare des émulsions dont la force ionique de la phase aqueuse est importante, la majorité des tensioactifs classiquement utilisés pour la stabilisation des émulsions ne peuvent plus être utilisés, car ils deviennent insolubles dans de tels milieux. Il existe quelques tensioactifs qui peuvent stabiliser ce type d'émulsions, mais leur nombre est relativement restreint, et font partie, entre autres, de la famille des tensioactifs à tête sucre, comme par exemple les alkylpolyglucosides.

35

Malgré tout, si ces tensioactifs sont en mesure de stabiliser les émulsions à force ionique élevée, leur utilisation n'est pas totalement satisfaisante. Effectivement, lors de la dilution des émulsions par l'utilisateur, apparaissent des zones d'instabilité

(floculation, coalescence). Par conséquent, l'application de ces émulsions diluées reste inappropriée.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus.

5 Ainsi, l'un des premiers objets de l'invention est donc constitué par une dispersion comprenant au moins une émulsion d'une phase organique dans une phase aqueuse ; la phase aqueuse comprenant une teneur en sel soluble d'au moins 0,5 mol/l, caractérisée en ce que la phase aqueuse comprend au moins un copolymère à blocs amphiphile, comprenant au moins un bloc hydrophile, choisi parmi les copolymères :

- 10 (i) qui ne font pas apparaître de séparation macroscopique de phases en solution à 1% poids, dans un mélange eau et KBr ; la concentration en KBr étant identique à celle en sel soluble de la dispersion, à 20°C ;
- (ii) dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 40/60 et 95/5.

15 Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé d'obtention d'une dispersion consistant à préparer une solution aqueuse de copolymère et de sel soluble, à laquelle on ajoute la phase organique comprenant éventuellement une matière active.

 Un autre objet de l'invention a trait à l'utilisation de telles dispersions dans les domaines des formulations phytosanitaires.

20 La présente invention apporte une solution satisfaisante à la question de la stabilisation d'émulsion de force ionique élevée. En effet, il est possible d'obtenir des dispersions, notamment des émulsions, concentrées stables.

 En outre les dispersions selon l'invention conservent cette propriété de stabilité lors de leur dilution, préalablement à leur application.

25 Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

 Au sens de la présente invention, le mot "dispersion" désigne, selon les cas, des dispersions de plusieurs liquides non miscibles au moins en partie (émulsions) ou des dispersions de plusieurs liquides non miscibles au moins en partie et de particules

30 solides (suspo-émulsions).

 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, l'invention a pour objet une dispersion comprenant au moins une émulsion d'une phase organique dans une phase aqueuse comprenant une teneur en sel soluble d'au moins 0,5 mol/l et comprenant au moins un copolymère à blocs amphiphile choisi parmi les copolymères :

- 35 (i) qui ne font pas apparaître de séparation macroscopique de phases en solution à 1% poids, dans un mélange eau et KBr avec une concentration en KBr identique à celle en sel soluble de la dispersion à 20°C ;

3

(ii) dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 40/60 et 95/5.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le copolymère mis en œuvre comme stabilisant de l'émulsion est choisi parmi ceux dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 50/50 et 90/10.

Plus particulièrement, le ou les blocs hydrophiles du copolymère peuvent être obtenus en mettant en œuvre, comme monomère hydrophile, au moins un monomère hydrophile ionique ou potentiellement ionisable, plus particulièrement anionique ou cationique, et/ou au moins un monomère hydrophile non ionique. Précisons que les blocs du copolymère possédant des fonctions ionisables, peuvent se trouver sous une forme ionique ou non, selon le pH de la dispersion et le pK desdites fonctions.

De préférence, le pH de la dispersion est tel que les fonctions du copolymère se trouvent sous une forme au moins partiellement ionisée, voire totalement ionisée.

Parmi les monomères anioniques, susceptibles d'être mis en œuvre pour l'obtention du ou des blocs hydrophiles, on peut citer ceux comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, ou les sels correspondants.

Plus particulièrement, le ou les blocs hydrophiles anioniques du copolymère peuvent être obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;

seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels. Il est rappelé que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions polymérisables.

A titre d'exemples de monomères susceptibles d'entrer dans la préparation du ou des blocs hydrophiles anioniques du copolymère, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide

hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;

- l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
 - le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Il est à noter, comme indiqué auparavant, que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des monomères précurseurs de ceux qui viennent d'être cités. En d'autres termes, ces monomères présentent des motifs qui, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, pour redonner les espèces anioniques précitées. Par exemple, les monomères totalement ou partiellement estérifiés des monomères précités peuvent être mis en œuvre pour être, par la suite, hydrolysés totalement ou en partie.

En ce qui concerne les monomères cationiques, susceptibles d'entrer dans la composition du ou des blocs hydrophiles, on peut citer entre autres :

- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
- les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
- les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;

seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants ; ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Ainsi, lorsque les monomères se trouvent sous forme de sels (plus particulièrement avec des fonctions amines quaternisées), de type ammonium NR_4^+ avec R, identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle, le contre-ion peut être choisi parmi les halogénures comme par exemple le chlore, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formates, les acétates.

A titre d'exemples de monomères cationiques convenables figurent les monomères suivants :

- le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino propyl (méth)acrylate, le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
- l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;

- le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ;
 - le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl ;
- seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

En ce qui concerne les monomères hydrophiles non ioniques que l'on peut utiliser pour la préparation de blocs hydrophiles, on peut citer entre autres l'oxyde d'éthylène ; les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés, comme le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ; les amides cycliques de la vinylamine, tel que la N-vinylpyrrolidone ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique comme par exemple le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle ; les monomères N-vinyliques comme la N-vinylcaprolactone, le N-vinylcaprolactame, le N-vinylacétamide ; les monomères éthyléniques comprenant un groupe uréido tels que l'éthylène urée éthyl (méth)acrylamide, ou l'éthylène urée éthyl (méth)acrylate ; les monomères du type des sucres comme les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés, seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Par fortement polyholosides dépolymérisés, on entend des polyholosides dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) fortement dépolymérisés convenables sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987. A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon.

De tels monomères peuvent être utilisés seuls ou en mélanges, ainsi que sous la forme de macromonomères.

Toutefois les monomères hydrophiles préférés, ioniques ou non, entrant dans la composition des blocs hydrophiles des copolymères, sont plus particulièrement choisis parmi l'acide acrylique ou ses sels, l'acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique ou ses sels, et l'acide styrène sulfonique ou ses sels, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle, seuls ou en mélanges, ou sous la forme de macromonomères.

A titre d'illustration de monomères hydrophobes utilisables pour préparer le ou les blocs hydrophobes, on peut citer notamment :

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

A titre d'exemples particuliers de monomères utilisables dans d'entrer dans la préparation du ou des blocs hydrophobes des copolymères, on peut citer :

- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl ;
- l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;
- les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le paraméthylstyrène, le paratertiobutylstyrène, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Les monomères préférés sont les esters de l'acide acryliques avec les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène.

Il est à noter que l'un au moins des blocs hydrophiles peut être constitué par un ou plusieurs monomères hydrophiles ou bien encore par un mélange de monomère(s) hydrophile(s) et hydrophobe(s) ; la proportion pondérale en monomère(s) hydrophobe(s) représentant plus particulièrement moins de 50 % des monomères formant ledit bloc hydrophile, de préférence moins de 20 %. Dans le cas de mélange de monomères de différentes natures, les monomères sont plus particulièrement combinés soit en un mélange de monomères hydrophiles non ioniques et/ou anioniques et de monomères

hydrophobes, soit de monomères hydrophiles non ioniques et/ou cationiques et de monomères hydrophobes. Il est à noter de plus que lorsque les blocs comprennent un mélange de monomères, ces derniers sont répartis de manière statistique au sein dudit bloc.

5 La même remarque peut être faite pour les blocs hydrophobes.

Ainsi, au moins l'un des blocs hydrophobes peut être constitué par un ou plusieurs monomères hydrophobes ou bien encore par un mélange de monomère(s) hydrophobe(s) et hydrophile(s) ; la proportion massique en monomère(s) hydrophile(s) représentant plus particulièrement moins de 50 % en poids des monomères formant ledit bloc hydrophobe. Là encore, dans le cas de mélange de monomères de différentes natures, les monomères sont plus particulièrement combinés soit en un mélange de monomères hydrophiles non ioniques et/ou anioniques et de monomères hydrophobes, soit de monomères hydrophiles non ioniques et/ou cationiques et de monomères hydrophobes. Enfin, lorsque les blocs comprennent un mélange de monomères, ces derniers sont répartis de manière statistique au sein dudit bloc.

En outre, plus particulièrement, le copolymère est tel que la masse molaire en nombre de chaque bloc est comprise entre 500 et $100 \cdot 10^3$ g/mol, de préférence entre 10^3 et $50 \cdot 10^3$ g/mol.

Il est précisé que les masses molaires en poids indiquées ci-dessus sont des masses molaires théoriques, évaluées en fonction des quantités respectives des monomères et d'agent de contrôle, introduites lors de la préparation desdits polymères.

Les copolymères utilisables comme stabilisant sont de manière avantageuse des copolymères sous forme linéaire.

Les copolymères mis en œuvre sont des copolymères à blocs, et de préférence des diblocs.

Ces copolymères sont des composés bien connus de l'homme de l'art et peuvent être obtenus par polymérisation ionique ou, de préférence, radicalaire dite vivante ou contrôlée impliquant l'utilisation d'un agent de contrôle en vue du contrôle de ladite polymérisation radicalaire.

La mise en œuvre de polymérisation radicalaire vivante présente l'avantage de contrôler la composition de chacun des blocs ainsi que leur stéréorégularité (en cas de blocs comprenant des monomères de nature différente).

En ce qui concerne les procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on pourra notamment se référer aux :

35 - procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,

- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
- procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- 5 - procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836.
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type
- 10 dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3,
- 15 127 (1982),
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du
- 20 tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994).

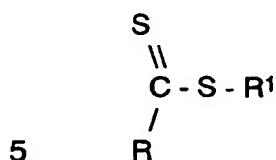
25 Les agents de contrôle préférés pour mettre en œuvre le procédé de polymérisation contrôlée sont choisis parmi les dithioesters, dithiocarbamates, et mieux encore, parmi les xanthates.

Le procédé consiste à effectuer :

- (a) dans une première étape, on met en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres, et au moins un agent
- 30 de contrôle, puis
- (b) dans une deuxième étape, on met en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent de celui ou ceux mis en œuvre lors de l'étape précédente, avec le polymère issu de l'étape (a).

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'agent de contrôle de

35 l'étape (a) correspond à la formule suivante :



dans laquelle:

. R représente un groupe $\text{R}^2\text{O}-$, $\text{R}^2\text{R}'^2\text{N}-$ ou R^3- avec :

R^2 et R'^2 , identiques ou différents, représentant un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un

10 hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

R^3 représentant H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un (hétéro)cycle saturé ou non, éventuellement substitués, un groupe alkythio, alcoxycarbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

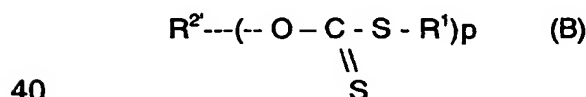
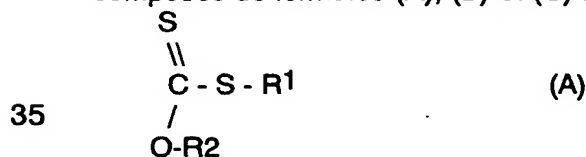
15 dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

. R^1 représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, ou une chaîne polymère.

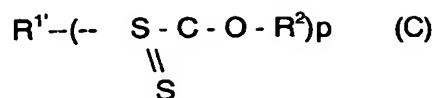
20 Les groupes R^1 , R^2 , R'^2 et R^3 peuvent être substitués par des groupes alkyles, phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes: oxo, alcoxycarbonyle ou aryloxy-carbonyle ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyle ($-\text{CONR}^2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, isocyanato, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino,

25 hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}^2$), halogène, allyle, époxy, alcoxy ($-\text{OR}$), S-alkyle, S-aryle, silyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

30 De préférence, l'agent de contrôle de formule (I) est un xanthate choisi parmi les composés de formules (A), (B) et (C) suivantes:



10



5 dans lesquelles :

. R² et R^{2'} représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

10 . R¹ et R^{1'} représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

. p est compris entre 2 et 10.

15 Au cours de l'étape (a), un premier bloc du polymère est synthétisé de nature hydrophile ou hydrophobe selon la nature et la quantité des monomères utilisés. Au cours de l'étape (b), l'autre bloc du polymère est synthétisé.

20 Les monomères sont utilisés dans les proportions adaptées pour obtenir un copolymère à blocs présentant les caractéristiques mentionnées auparavant, à savoir au moins le caractère soluble dans les milieux aqueux de force ionique élevée, ainsi que le rapport massique des blocs hydrophile(s) / hydrophobe(s).

25 Il est à noter que si les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est généralement préférable que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits. Toutefois, il peut arriver que les monomères hydrophobes ou hydrophiles de l'étape précédente soient encore présents dans le réacteur lors de la polymérisation du bloc suivant. Dans ce cas, ces monomères ne représentent généralement pas plus de 5 % en mole de tous les monomères et ils participent à la polymérisation suivante en contribuant à introduire des motifs hydrophobes ou hydrophiles dans le bloc suivant.

30 De manière avantageuse la polymérisation peut être mise en œuvre dans un milieu aqueux et/ou solvant organique tel que le tétrahydrofurane ou un alcool aliphatique en C₁-C₆ linéaire cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou un diol tel que l'éthylèneglycol. Un alcool, ou un mélange eau/ alcool est plus particulièrement recommandé dans le cas où les monomères hydrophiles sont 35 l'acide acrylique, l'acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique, et le sulfonate de styrène et les monomères hydrophobes sont l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle.

A la fin de l'étape de polymérisation contrôlée, l'agent de contrôle localisé à une des extrémités de chaîne du polymère, peut être rendu inerte si souhaité pour

l'utilisation finale du copolymère. Il est possible que la nature du milieu réactionnel de polymérisation (par exemple conditions de pH, nature des constituants du milieu réactionnel, monomères à polymériser), soit suffisant en soi pour inactiver l'agent de contrôle en fin de polymérisation. Il est également possible que le milieu à traiter lors de
5 l'utilisation du finale du copolymère, inactive ou neutralise de façon inhérente l'agent de contrôle. On recommande, si cela est nécessaire pour certaines applications, de masquer les fonctions chimiques actives dudit agent au moyen d'un agent masquant chimique approprié, ou de détruire l'agent de contrôle par une réaction d'hydrolyse, d'oxydation par catalyse métallique. Dans le cas du xanthate comme agent de contrôle,
10 on recommande de le rendre inerte, si nécessaire, par un traitement du copolymère formé au moyen d'un traitement thermique par exemple dans l'intervalle de température 80 à 180°C en présence d'un alcanolamine tel que la triéthanolamine.

Le mode de préparation qui vient d'être détaillé, ainsi que les copolymères résultants ont été décrits dans la demande internationale PCT/FR02/01349 du 19/04/02.
15 La teneur en copolymère dans la dispersion selon l'invention représente plus particulièrement au moins 1 % en poids par rapport à la phase organique, de manière avantageuse de 2 à 20 % en poids par rapport à la phase organique, et de préférence entre 2 et 10 % en poids par rapport à la phase organique.

Ainsi que cela a été décrit auparavant, la phase aqueuse de la dispersion
20 comprend au moins un sel soluble dans l'eau dont la concentration est d'au moins 0,5 mol/l.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la concentration en sel soluble dans la phase aqueuse est supérieure à 0,8 mol/l ; avantageusement supérieure ou égale à 1 mol/l, plus particulièrement supérieure ou égale à 1,7 mol/l, et de manière
25 préférée supérieure ou égale à 2 mol/l.

Tout sel organique ou minéral peut entrer dans la composition de la dispersion dès l'instant qu'il forme, à 20°C, une solution dans l'eau, avec une concentration entrant dans les gammes mentionnées ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lesdits sels solubles sont des
30 substances actives dans le domaine d'application de la dispersion selon l'invention.

Ainsi, dans le domaine des formulations phytosanitaires, on peut citer entre autres, les pesticides hydrophiles, et plus spécialement les herbicides, mais aussi les éléments nutritifs hydrophiles favorisant la croissance et le développement des plantes.

Parmi les matières actives convenables, on peut notamment citer les matières
35 actives herbicides suivantes sous la forme de sels organiques ou inorganiques : les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, Acifluorfen, Asulam, Bentazon, Bialaphos, Bispyribac, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-Db, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Difenzoquat, Diquat, Endothall, Fenac, Fomesafen,

Fosamine, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsonic Acid, Naphtalam, Paraquat, Picloram, Sulfamic Acid, seuls ou en mélange.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant une ou plusieurs des matières actives précitées.

- 5 De préférence, la matière active est choisie parmi les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, sous la forme de sels organiques ou inorganiques comme le glyphosate, le sulphosate, le glufosinate, sous la forme de sels organiques ou inorganiques.

- 10 Par glyphosate, on désigne plus particulièrement la N-phosphonométhylglycine ainsi que tout dérivé de celle-ci conduisant en solution aqueuse à des anions glyphosate.

- 15 A titre de sels convenables, on peut plus particulièrement citer les sels de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium ; les sels d'ammonium, de type $N(R)_4^+$ pour lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; ou encore les sels de sulfonium ; lesdits sels étant présents seuls ou en combinaison.

- 20 Parmi les sels d'ammonium on peut citer tout particulièrement, les amines secondaires ou primaires comme l'isopropylamine, la diméthylamine ou les diamines comme l'éthylènediamine. Quant aux sels de sulfonium, le triméthylsulfonium convient parfaitement.

En tant que dérivés préférés du glyphosate on peut citer notamment le sel d'isopropylamine et le sel de triméthylsulfonium.

- 25 En ce qui concerne les éléments nutritifs, il s'agit de préférence de sels métalliques comme les sels de zinc, de fer, et de préférence de manganèse. Ces sels sont utilisés sous forme de chélates de type E.D.T.A. par exemple ou de sulfates. Au cas où les éléments nutritifs sont des métaux multivalents, il est préférable que les blocs hydrophiles du copolymère ne soient pas obtenus à partir de monomères cationiques.

- 30 Selon une variante de la présente invention, la dispersion peut comprendre un solide dispersé dans la phase aqueuse de cette dernière.

Avantageusement, si un tel solide est présent, il est choisi parmi les composés actifs.

- 35 Parmi les matières actives solides susceptibles d'entrer dans la composition de la dispersion selon l'invention, on peut citer entre autres, les composés de la famille des triazines, comme atrazine, ametryn, cyanazine, simazine, terbuthylazine, ou leurs mélanges.

Par ailleurs, de préférence, la taille moyenne en nombre des particules solides, est comprise entre 0,3 et 10 μm , de manière avantageuse entre 0,5 et 2 μm .

La phase organique de l'émulsion est choisie parmi les composés organiques qui se trouvent sous une forme liquide à la température de préparation de la dispersion selon l'invention, ou bien encore parmi ceux qui se trouvent liquides à la température d'utilisation de ladite dispersion, voire ces deux possibilités simultanément.

- 5 A titre d'exemples de phases organiques convenables à la préparation de la dispersion selon l'invention, on peut citer par exemple les huiles, les cires ou les graisses organiques d'origine végétale ou animale ; les huiles ou cires minérales ; les acides gras, saturés ou non ; les esters de tels acides ; les alcools gras, saturés ou non ; les solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques ; les coupes pétrolières ;
- 10 seuls ou en mélange.

Comme huiles organiques d'origine animale, on peut citer en autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de sardine, l'huile de hareng, l'huile de squal, l'huile de foie de morue ; les graisses de porc, de mouton (suifs).

En tant que cires d'origine animale, on peut citer la cire d'abeille.

- 15 A titres d'exemples d'huiles organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin.

- 20 En tant que cires d'origine végétale, on peut citer la cire de carnauba.

En ce qui concerne les huiles minérales, on peut citer entre autres les huiles naphthéniques, paraffiniques (vaseline). Les cires paraffiniques, isoparaffiniques, peuvent de même convenir en tant que phase organique de l'émulsion.

Les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées, peuvent aussi être utilisés.

- 25 On ne sortirait du cadre de la présente invention en mettant en œuvre, en tant que phase organique, au moins un acide gras, saturé ou non, au moins un ester d'acide gras, saturé ou non, et d'alcool comprenant 1 à 6 atomes de carbone, au moins un alcool gras, saturé ou non, ou leurs mélanges.

- 30 Plus particulièrement, lesdits acides, esters ou alcools comprennent 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non. Par ailleurs, les acides, esters ou alcools, peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

- 35 Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linolénique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

Comme esters d'acides gras, on peut citer les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc.

Comme exemple d'alcools, on peut citer ceux correspondants aux acides précités.

- 5 La phase organique peut de même être choisie parmi les mono-, di- et tri-glycérides.

Parmi les solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques ; les coupes pétrolières, on peut citer le xylène, le Solvesso®.

- 10 La phase organique peut comprendre une ou plusieurs matières actives, ou même constituer une matière active en elle-même.

Par ailleurs, la matière active peut se trouver sous une forme soluble dans la phase organique ou bien solubilisée dans cette même phase.

Dans ce cas, un tiers solvant est présent, choisi parmi les composés solubilisant la matière active mais aussi parmi ceux solubles dans la phase organique de la dispersion.

- 15 A titre d'exemple de solvants de ce type, on peut citer les cétones, comme la cyclohexanone, l'isophorone, les lactones, comme la butyrolactone, les pyrrolidones, comme la N-vinylpyrrolidone, lesdits solvants étant seuls ou en mélange.

- 20 Notons que la teneur en ces tiers solvants dans la dispersion reste telle que la matière active soluble dans la phase organique reste soluble dans la phase organique et non dans la phase aqueuse de la dispersion.

- 25 A titre d'exemple de matières actives solubles ou solubilisées dans la phase organique, et utilisables dans le domaine des formulations phytosanitaires, on peut citer par exemple les matières actives choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des substituants aromatiques, les matières actives telles que Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chlorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin, Fluroxypyr, Dichloruol, Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifenox, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, 30 Carbophenothion, Cyhalothrin, Imazameth, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Amzethapyr, ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la proportion pondérale de phase organique dans la dispersion représente 5 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids.

- 35 Selon une variante de l'invention, la dispersion peut comprendre au moins un tensioactif. De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi ceux qui sont solubles dans la phase aqueuse présentant une force ionique importante, c'est-à-dire une force ionique correspondant à une concentration en sel soluble d'au moins 0,5

mol/l, plus particulièrement supérieure à 0,8 mol/l, de préférence supérieure ou égale à 1 mol/l et de manière encore plus préférée, supérieure ou égale à 2 mol/l.

Ledit tensioactif peut être choisi parmi les tensioactifs anioniques ou non ioniques.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le tensioactif est choisi
5 parmi les alkylpolyglucosides.

Ces tensioactifs sont bien connus de l'homme du métier. Ce sont plus précisément des tensioactifs, oligomériques, non ioniques, qui se trouvent sous la forme d'acétals d'alcools gras (de préférence en C8-C16) et de sucres (glucose). Ils sont notamment obtenus par réaction chimique à partir d'amidon, de graisses. De tels
10 tensioactifs sont par exemple commercialisés par la société Henkel sous les dénominations Plantaren®.

On a en effet remarqué qu'il existait, d'une manière totalement inattendue, une synergie entre les tensioactifs de ce type avec les copolymères entrant dans la composition des dispersions selon l'invention.

Ainsi, lorsque la teneur en tensioactif alkylpolyglucoside représente au maximum
15 50 % en poids, du poids de l'ensemble tensioactif / copolymère, on a constaté d'une part que l'on pouvait obtenir des émulsions stables non seulement à l'état concentré mais aussi après dilution. Or ceci n'est pas possible avec les alkylpolyglucosides seuls, toutes choses étant égales par ailleurs.

De plus, on a remarqué qu'en mettant en œuvre les mêmes moyens pour la
20 préparation de la dispersion, plus particulièrement l'émulsion, et notamment les mêmes moyens énergétiques, on obtenait une émulsion dont la taille moyenne des gouttelettes était plus faible que celle d'émulsions obtenues à partir de l'un ou l'autre desdits composés. Par conséquent, la stabilité de l'émulsion en est d'autant améliorée.

La dispersion selon l'invention (émulsion) présente plus particulièrement une taille
25 moyenne de gouttelettes comprise entre 0,3 et 10 μm , de préférence entre 0,5 et 2 μm (exprimée par rapport au volume de particules ; mesurée au moyen d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA).

La dispersion selon l'invention peut en outre comprendre des additifs classiques
30 dans le domaine.

Ainsi, il peut être avantageux dans certains cas, d'ajouter un activateur biologique à la dispersion. Plus particulièrement, l'un des rôles de ce type d'additif est d'augmenter l'efficacité de certaines des matières actives présentes dans la dispersion.

De préférence, les activateurs biologiques sont présents dans la phase aqueuse
35 de la dispersion et sont destinés à activer l'efficacité de la ou des matières actives sous forme de sel soluble dans l'eau.

L'homme de l'art connaît les matières actives pour lesquelles il peut être préférable d'ajouter de tels activateurs biologiques, de même que la nature de ces

derniers. Cependant, à titre d'exemples d'activateurs biologiques, dans le cas particulier des aminophosphates, et tout spécialement du glyphosate, on peut citer notamment les amines grasses polyalcoylées et notamment polyéthoxylées ; les amidoamines polyalcoylées (par exemple polyéthoxylées ou polyéthoxylées / polypropoxylées).

5 Conviennent aussi les mono- et diesters phosphates polyalcoylés (par exemple polyéthoxylés ou polyéthoxylés / polypropoxylés) d'alcools hydrocarbonés aliphatiques, linéaires ou non, saturés ou non, comprenant 4 à 30 atomes de carbone, ou d'alcools

10 aromatiques (plus particulièrement ceux pour lesquels le noyau aromatique comprend 6 atomes de carbone) comprenant éventuellement un ou plusieurs substituants sur le noyau aromatique, choisis parmi les radicaux alkyle, alcényle, comprenant jusqu'à 30 atomes de carbone, ou choisi parmi les radicaux alkylaryle pour lesquels la partie alkyle, linéaire ou non, comprend 1 à 10 atomes de carbone et la partie aryle comprend 6 atomes de carbone ; le contre-ion est plus particulièrement choisi parmi les métaux alcalins, comme le sodium, le potassium, les ions ammonium de type NR_4^+ avec R,

15 identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle. Parmi les activateurs biologiques envisageables, on peut encore mentionner des sels minéraux solubles dans la phase aqueuse, comme par exemple les sels de métaux alcalins, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium choisis parmi les

20 carbonates ; les bicarbonates ; les halogénures, tels que les chlorures, les fluorures ; les nitrates, les phosphates ; les hydrogénophosphates ; les sulfates ; les bisulfates ; les bisulfites, seuls ou en mélange. Les activateurs qui viennent d'être mentionnés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Lorsque la dispersion selon l'invention comprend ce type d'aditif, leur teneur peut

25 représenter jusqu'à 40 % en poids de la ou des matières actives sous forme de sel soluble (en d'autres termes, de la ou des matières actives que l'on cherche à activer).

La dispersion selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent épaississant, comme par exemples des hydrocolloïdes tels que la gomme xanthane, les galactomannanes comme la guar, la caroube ; ou leurs mélanges.

30 Au cas où la dispersion comprend au moins un agent épaississant, la teneur totale en ce composé est en général comprise entre 0,5 et 2 % en poids de la dispersion.

La dispersion selon l'invention peut aussi comprendre, de manière avantageuse, au moins un agent biocide (par exemple : proxiel, glokill, etc.). Si un tel composé est utilisé, sa teneur est habituellement inférieure ou égale à 0,5 % en poids de la

35 dispersion, de préférence d'environ 0,1 % en poids.

Un agent anti-gel peut de même entrer dans la composition de la dispersion selon l'invention, comme l'éthylène glycol, le propylène glycol par exemple. Habituellement, la teneur en agent anti-gel, s'il est présent, est inférieure ou égale à 10 % en poids par

rapport au poids de la dispersion ; de préférence comprise entre 2 et 10 % de la phase aqueuse de la dispersion.

A tire d'additif qu'il est possible d'utiliser dans les formulations phytosanitaires, on peut de même citer les agents anti-mousse. Parmi les composés classiques, figurent les
5 silicones, les savons d'acides gras, tels que le stéarate d'aluminium par exemple.

Si de tels composés sont mis en œuvre, ils représentent en général une teneur comprise entre 0,1 et 6 % en poids de la dispersion, de préférence environ 0,5 à 2 % en poids de la dispersion.

Selon une variante de la présente invention, la dispersion peut se trouver sous
10 une forme sèche.

Par forme sèche, on entend plus précisément des compositions dont la teneur en eau résiduelle est telle que l'on obtienne des particules dont l'aspect est celui d'une poudre non collante, non pâteuse.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation d'une telle dispersion
15 dans lequel on prépare une solution aqueuse de copolymère et de sel soluble, à laquelle on ajoute progressivement la phase organique comprenant éventuellement une matière active.

Dans le cas de dispersion comprenant un solide dispersé dans la phase aqueuse, ledit solide est de préférence ajouté à l'émulsion une fois celle-ci obtenue.

Il est à noter qu'il peut être approprié de procéder à une étape de pré-broyage du
20 solide avant de l'introduire dans l'émulsion.

Dans le cas où la dispersion comprend des additifs, les additifs solubles dans la phase aqueuse sont ajoutés à celle-ci avant l'ajout de la phase organique ; les additifs solubles dans la phase organiques sont ajoutés à celle-ci avant que ladite phase
25 organique ne soit ajoutée à la phase aqueuse.

Cette préparation est réalisée sous agitation. Il est à noter que les moyens mis en œuvre tels que les appareils de type Ultra-Turrax sont appropriés.

La température de préparation de la dispersion peut varier dans de larges limites dès l'instant que la phase organique se trouve à l'état liquide lors de la préparation de
30 l'émulsion. Mais de manière habituelle, la température de préparation de la dispersion est comprise entre 15 et 40°C.

La durée de l'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme de l'art. L'un de ses critères peut par exemple être la durée nécessaire pour obtenir une émulsion dont la taille moyenne des gouttelettes est appropriée.

Dans le cas où la dispersion se trouve sous une forme sèche, on effectue une
35 étape de séchage une fois la dispersion obtenue.

Dans ce cas de figure, il peut être avantageux d'ajouter à la dispersion une fois obtenue, une quantité supplémentaire de copolymère de manière à ce que la teneur

totale de ce dernier, en poids sec, soit comprise entre 10 et 20 % en poids par rapport à la phase organique.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on peut envisager un séchage en étuve. De préférence, ce séchage a lieu en couche mince.

- 5 Habituellement, la température de séchage est inférieure ou égale à 100°C. Plus particulièrement, des températures comprises entre 50 et 90°C conviennent à la mise en œuvre de cette méthode.

- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on effectue le séchage de la dispersion par atomisation, par lyophilisation (congélation-sublimation), ou en utilisant un tambour Duprat®.

Ces modes de séchage, comme notamment le séchage par atomisation, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés.

- 15 Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

- 20 La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence compris entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C. Ces températures sont données à titre indicatif, et dépendent de la stabilité thermique des divers éléments.

- 25 Dans le cas d'opérations de séchage de l'émulsion réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en œuvre ultérieure, comme une étape d'agglomération, de manière à obtenir des granulés.

Enfin, la présente invention a pour objet l'utilisation dans le domaine des formulations phytosanitaires.

- 30 Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

Exemples 1

- 35 Ces exemples ont pour objet l'obtention de polymères diblocs.

Dans ces exemples, les masses molaires en nombre ont été évaluées sur le monobloc (prépolymère) et sur le copolymère, par analyse GPC (éluant aqueux) après

une hydrolyse à la soude. Les valeurs obtenues par GPC sont proches de celles attendues pour un monobloc et un copolymère à blocs, hydrolysés.

Les valeurs des masses molaires en nombre indiquées sont des valeurs théoriques calculées en fonction des quantités de monomère et d'agent de contrôle
5 introduites. La polymérisation radicalaire contrôlée

Exemple 1a : synthèse de P1

Polymère $p(\text{ABu})_{2000}\text{-b-}p(\text{AM})_{3000}$ avec rapport en poids $p(\text{ABu})/p(\text{AM})$: (40/60)

10

A) Etape 1: Synthèse du monobloc $p(\text{ABu})_{2000}$

Composition du mélange réactionnel :

	Tétrahydrofurane	30,00 g
	Acrylate de Butyle	16,00 g
15	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un réacteur de polymérisation de 250 ml muni d'un agitateur magnétique. La réaction est effectuée sous atmosphère
20 d'azote sec pendant 20 minutes, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30,2% en fin de réaction.

B) Etape 2: Synthèse du dibloc $p(\text{ABu})_{2000}\text{-b-}p(\text{AM})_{3000}$

Composition du mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	100,00 g.
	Acrylamide	24,00 g.
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

30

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation, comprenant le polymère issu de l'étape précédente (16 g), à l'aide d'une seringue à deux embouts. A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et
35 maintenu à cette température pendant 20 heures. De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion. La teneur en matière solide est de 30% en fin de réaction.

20

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La masse molaire en nombre du copolymère est de 5 000 g/mol (valeur théorique).

5

Exemple 1b : Synthèse de P2

Polymère $p(\text{ABu})_{1000}\text{-b-P}(\text{AA})_{4000}$ avec rapport en poids $p(\text{ABu})/p(\text{AA}) : (20/80)$

10 **A) Etape 1: Synthèse du monobloc $p(\text{ABu})_{1000}$**

On reproduit exactement le mode opératoire de l'étape 1) de l'exemple 1a avec la composition du mélange réactionnel suivante :

	Ethanol	23,00 g
	Acrylate de butyle	8,00 g
15	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

La teneur en solides est de 30,2% en fin de réaction.

20 **B) Etape 2: Synthèse du dibloc $p(\text{ABu})_{1000}\text{-b-p}(\text{AA})_{4000}$**

On reproduit le mode opératoire de l'étape 2) de l'exemple 1a, à partir de 8 g du produit préparé précédemment dans l'étape 1, avec la composition suivante de mélange réactionnel :

	Ethanol	93,00 g
25	Acide acrylique	32,00 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif.

30 La teneur en solides est de 30 % en fin de réaction.

La masse molaire en nombre du copolymère est de 5 000 g/mol (valeur théorique).

35 **Exemple 1c : Synthèse de P3**

Polymère $p(\text{ABu})_{2000}\text{-b-p}(\text{AA})_{3000}$ avec rapport en poids $p(\text{ABu})/p(\text{AA}) : (40/60)$

1) **Etape 1: Synthèse du monobloc $p(\text{ABu})_{2000}$**

21

Composition du mélange réactionnel :

Ethanol	39,50 g
Acrylate de butyle	16,00 g
S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g
5 AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un réacteur de polymérisation de 250 ml muni d'un agitateur magnétique.

La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures.

De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion.

La teneur en matière solide est de 30 %.

15 2) Etape 2: Synthèse du dibloc p(ABu)₂₀₀₀-b-p(AA)₃₀₀₀

Composition du mélange réactionnel, ajouté à 16 g de polymère précurseur obtenu à l'étape 1 précédente :

Ethanol	93,00 g pour 30% de solide au final
Acide acrylique	24,00 g
20 AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,066 g

Les ingrédients ci-dessus sont chargés dans un récipient sec sous atmosphère d'azote sec pendant 20 minutes, puis transférés dans le réacteur de polymérisation à l'aide d'une seringue à deux embouts.

A la fin du transfert, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 60°C et maintenu à cette température pendant 20 heures.

De petites quantités d'échantillons de polymères sont prélevés de temps en temps pour contrôler la conversion.

La teneur en matière solide est de 30%.

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont pratiquement complètement éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000 g/mol (valeur théorique).

35 Exemple 1d : Synthèse de P4

Polymère p(ABu)₇₅₀₀-b-p(AA)₇₅₀₀ avec rapport en poids p(ABu)/p(AA) : (50/50)

On introduit dans un réacteur muni d'un agitateur magnétique et d'une colonne à reflux, et comprenant 160 g d'acétone, le mélange suivant :

	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	3,04 g
5	Isopropanol	21,24 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,82 g

Le mélange est ensuite agité et maintenu à reflux à 70°C. On ajoute 66 g d'acide acrylique et 15g d'eau graduellement pendant 3 heures. Puis on ajoute 0,41 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une heure d'addition puis encore 0,41 g d'azo bis-isobutyronitrile sont ajoutés après une seconde heure d'addition. Une fois l'addition d'acide acrylique terminée, on laisse la polymérisation se poursuivre pendant une heure.

La température est ensuite abaissée à 65°C par addition de 560 g d'acétone. Tout en maintenant la température à 65°C, on ajoute graduellement 140 g d'acrylate de butyle pendant 3 heures. On ajoute 0,40 g d'AIBN au commencement de l'addition de l'acrylate de butyle. On laisse la réaction se poursuivre pendant encore 3 heures.

Le mélange réactionnel est laissé refroidir et les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est dispersé dans l'eau et lyophilisé.

La masse molaire en nombre du copolymère est de 15 000 g/mol (valeur théorique).

Exemple 1g : Synthèse de P5

Polymère p(ABu)₁₀₀₀-b-p(AM)₄₀₀₀ avec rapport en poids p(ABu)/p(AM) : (20/80)

1) Etape 1: Synthèse du monobloc p(ABu)₀₀₀

On reproduit l'étape 1 de l'exemple 1a, avec la composition suivante de mélange réactionnel:

	Tétrahydrofurane	23,00 g
30	Acrylate de butyle	8,00 g
	S-éthylpropionyl O-éthylthiocarbonate	1,664 g
	AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g.

La teneur en solides est de 30,2% en fin de réaction.

2) Etape 2: Synthèse du dibloc p(ABu)₁₀₀₀-b-p(AM)₄₀₀₀

On reproduit l'étape 2 de l'exemple 1a, avec la composition suivante de mélange réactionnel:

23

Tétrahydrofurane	93,00 g
Acrylamide	32,00 g
AIBN (Azo-bis-isobutyronitrile)	0,263 g
La teneur en solides est de 30 % en fin de réaction	

5

La masse moléculaire en nombre du copolymère est de 5 000 g/mol (valeur théorique).

10 Exemple 2

Cet exemple a pour objet la préparation d'émulsion contenant 20% de phase organique (ester méthylique de colza, Phytorob 926-65 commercialisé par la société Novance) émulsionnée dans une phase aqueuse contenant 55% de sel d'isopropylammonium de glyphosate (soit 3 M en sel).

L'émulsion contient 2% d'un copolymère dibloc amphiphile ionique ou non ionique.

Tous les pourcentages sont donnés en poids.

20 - Préparation de l'émulsion :

La quantité de copolymère requise, préalablement solubilisée à 20% en poids dans l'eau, est ajoutée à la solution de sel de glyphosate. La phase aqueuse obtenue est limpide ou légèrement trouble mais reste homogène, ne laissant pas apparaître de séparation macroscopique de phases au repos, à température ambiante.

25

La phase organique est ajoutée à cette phase aqueuse en 1 minute sous agitation mécanique avec un agitateur de type ULTRA TURRAX tournant à 8000 tr/mn. On poursuit ensuite l'agitation de l'émulsion obtenue pendant 2 minutes sous une vitesse de 16000 tr/mn.

30

- Propriétés de l'émulsion (granulométrie) :

La granulométrie de l'émulsion ainsi obtenue est mesurée 24 heures et 1 mois après sa préparation à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA, et l'on évalue le diamètre médian.

35

Le diamètre médian (d50) signifie que 50 % des particules, en volume, ont une taille inférieure ou égale à la valeur dudit diamètre.

24

Polymère	Age de l'émulsion	Diamètre médian (μm)
P2 PABu-b-PAM	24h	1,0
2000-b-3000	1 mois	1,0

PABu (polyacrylate de butyle)

PAM (polyacrylamide)

5 Exemple 3

Cet exemple a pour objet des émulsions contenant 20% de phase organique (ester méthylique de colza) émulsionnée dans une phase aqueuse contenant 55% de sel d'isopropylammonium de glyphosate (soit 3 M en sel).

- 10 L'émulsion contient 1 ou 2% d'un copolymère diblocs PABu-PAA dont les rapports massiques sont différents. Tous les pourcentages sont donnés en poids.

- Préparation de l'émulsion :

- 15 L'émulsion est préparée selon le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 2.

- Propriétés de l'émulsion (granulométrie) :

La granulométrie de l'émulsion ainsi obtenue est mesurée 24 heures et 1 mois après sa préparation à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA.

20

Polymère	Age de l'émulsion	Diamètre médian (μm)
P2 2% PABu-b-PAA	24h	0,9
1000-b-4000	1 mois	0,9
P3 1% PABu-b-PAA	24h	1,0
2000-b-3000	1 mois	1,2
P4 2% PABu-b-PAA	24h	1,2
7500-b-7500	1 mois	1,2

PAA (polyacide acrylique)

Exemple 4

Cet exemple a pour objet des émulsions contenant 20% de phase organique (ester méthylique de colza) émulsionnée dans une phase aqueuse contenant 46,5% de sel d'isopropylammonium de glyphosate (soit 2,5M en sel).

L'émulsion contient entre 0,25 et 2% d'un copolymère dibloc amphiphile ionique ou non ionique (entre 1,25 et 10% en poids par rapport à la phase organique). Tous les pourcentages sont donnés en poids.

10 - Préparation de l'émulsion :

La quantité de polymère requise, préalablement solubilisée à 20% en poids dans l'eau, est ajoutée à la solution de sel de glyphosate à la concentration requise.

La phase aqueuse obtenue est limpide ou légèrement trouble mais reste homogène, ne laissant pas apparaître de séparation macroscopique de phases au repos.

La phase organique est ajoutée à cette phase aqueuse en 1 minute sous agitation mécanique avec un agitateur de type ULTRA TURRAX tournant à 8000 tours/mn.

On poursuit l'agitation de l'émulsion obtenue dans un homogénéiseur haute pression MICROFLUIDICS M110S (500 bars de pression d'homogénéisation).

- Propriétés de l'émulsion (granulométrie) :

La granulométrie de l'émulsion ainsi obtenue est mesurée 1 heure et 15 jours après sa préparation à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA.

26

Emulsion	% copol / Phase Orga.	Temps (jours)	Diamètre médian (μm)
P2 PABu-PAA 1000-4000	1,25	0	1,3
		15	1,5
	2,5	0	0,8
		15	0,9
	5	0	0,4
		15	0,5
	10	0	0,4
		15	0,5
P5 PABu-PAM 1000-4000	1,25	0	1,7
		15	2,0
	2,5	0	1,0
		15	1,1
	5	0	0,7
		15	0,7
	10	0	0,4
		15	0,4

Exemple 5

5 Cet exemple a pour objet de démontrer l'existence d'une synergie entre le copolymère et le tensioactif (alkylpolyglucoside).

- Préparation de l'émulsion :

10 L'émulsion est préparée selon le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 2.

- Propriétés de l'émulsion (granulométrie et stabilité) :

La granulométrie de l'émulsion ainsi obtenue est mesurée 1 heure et 8 jours après sa préparation à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA.

15 De plus, on mesure la granulométrie de la dispersion 24 heures après l'avoir diluée à 10 % dans de l'eau de ville.

27

Composition de l'émulsion	Age de l'émulsion	Diamètre médian (μm)
5 % Plantaren 2000	1 heure	2,9
	8 jours	3,0
Dilution à 10 %	24 heures	3,4
2 % P2 PABu-b-PAM 2000-b-3000	1 heure	1,0
	8 jours	1,0
Dilution à 10 %	24 heures	1,0
1 % Plantaren 2000 1 % P2 PABu-b-PAM 2000-b-3000	1 heure	0,39
	8 jours	0,38
Dilution à 10 %	24 heures	0,38

REVENDECATIONS

1. Dispersion comprenant au moins une émulsion d'une phase organique dans une phase aqueuse ; la phase aqueuse comprenant une teneur en sel soluble d'au moins 0,5 mol/l, caractérisée en ce que la phase aqueuse comprend au moins un copolymère à blocs amphiphile, comprenant au moins un bloc hydrophile et au moins un bloc hydrophobe, choisi parmi les copolymères :
- (i) qui ne font pas apparaître de séparation macroscopique de phases en solution à 1% poids, dans un mélange eau et KBr ; la concentration en KBr étant identique à celle en sel soluble de la dispersion, à 20°C ;
- (ii) dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 40/60 et 95/5.
2. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le copolymère est choisi parmi ceux dont le rapport massique bloc(s) hydrophile(s) / bloc(s) hydrophobe(s) est compris entre 50/50 et 90/10.
3. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les blocs hydrophiles du copolymère sont obtenus en mettant en œuvre, en tant que monomère hydrophile, au moins un monomère hydrophile ionique ou potentiellement ionisable, plus particulièrement anionique ou cationique, et/ou au moins un monomère hydrophile non ionique.
4. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophiles anioniques comprennent au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, ou les sels correspondants.
5. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères hydrophiles anioniques sont choisis parmi :
- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides, les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
 - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;

seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels.

- 5 6. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophiles cationiques sont choisis parmi :
- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine,
 - 10 l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;

seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants de type ammonium, présentant un contre-ion choisi parmi les halogénures, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates, les phosphates, les citrates, les formates, les acétates; ainsi que les

15 macromonomères dérivant de tels monomères.

7. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophiles non ioniques sont choisis parmi : l'oxyde d'éthylène ; les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou
- 20 aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés, comme le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique comme par exemple le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de
- 25 vinyle ; les monomères du type des sucres comme les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés.

8. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophiles sont choisis parmi l'acide acrylique ou ses sels, l'acrylamide,
- 30 l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propanesulfonique ou ses sels, et l'acide styrène sulfonique ou ses sels, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle, seuls ou en mélanges, ou sous la forme de macromonomères.

9. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'un au
- 35 moins des blocs hydrophiles est constitué par un ou plusieurs monomères hydrophiles ou par un mélange de monomère(s) hydrophile(s) et hydrophobe(s) ; la proportion pondérale en monomère(s) hydrophobe(s) représentant plus particulièrement moins de 50 % des monomères formant ledit bloc hydrophile, de préférence moins de 20 %.

10. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi :
- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
11. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi les esters de l'acide acryliques avec les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène.
12. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'un au moins des blocs hydrophobes est constitué par un ou plusieurs monomères hydrophobes ou par un mélange de monomère(s) hydrophile(s) et hydrophobe(s) ; la proportion pondérale en monomère(s) hydrophile(s) représentant plus particulièrement moins de 50 % des monomères formant ledit bloc hydrophobe.
13. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est tel que la masse molaire en nombre de chaque bloc est comprise entre 500 et 100.10³ g/mol, de préférence entre 10³ et 50.10³ g/mol.
14. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les copolymères sont sous forme linéaire.
15. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les copolymères sont des diblocs.
16. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en copolymère dans la dispersion représente plus particulièrement au moins 1 % en poids par rapport à la phase organique, de manière avantageuse de 2 à 20 % en poids par rapport à la phase organique, et de préférence entre 2 et 10 % en poids par rapport à la phase organique.

17. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en sel soluble dans la phase aqueuse est supérieure à 0,8 mol/l, de manière avantageuse supérieure ou égale à 1 mol/l, de préférence supérieure ou égale à 2 mol/l.
18. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel soluble est choisi parmi les matières actives utilisables dans le domaine phytosanitaire.
19. Dispersion selon la revendication 18, caractérisée en ce que la matière active est choisie parmi le glyphosate, le sulphosate, le glufosinate, sous la forme de sels de métaux alcalins ; sous la forme de sels d'ammonium, de type $N(R)_4^+$ pour lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; ou encore sous la forme de sels de sulfonium ; lesdits sels étant présents seuls ou en combinaison.
20. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un solide dispersé dans la phase aqueuse.
21. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase organique de l'émulsion est choisie parmi les composés organiques qui se trouvent sous une forme liquide à la température de préparation de la dispersion, ou bien encore parmi ceux qui se trouvent liquides à la température d'utilisation de ladite dispersion, voire ces deux possibilités simultanément.
22. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase organique de la dispersion est choisie parmi les huiles, les cires ou les graisses organiques d'origine végétale ou animale ; les huiles ou cires minérales ; les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées ; les acides gras, saturés ou non ; les esters de tels acides ; les alcools gras, saturés ou non ; les solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques ; les coupes pétrolières ; seuls ou en mélange.
23. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase organique peut comprendre une ou plusieurs matières actives se trouvant sous une forme soluble dans ladite phase organique ou bien solubilisée dans celle-ci, ou même constituer une matière active en elle-même.

24. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion pondérale de phase organique dans la dispersion représente 5 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids.
- 5 25. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion comprend au moins un tensioactif soluble dans la phase aqueuse.
26. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le tensioactif est choisi parmi les alkylpolyglucosides.
- 10 27. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif représente au maximum 50 % en poids, du poids de l'ensemble tensioactif / copolymère.
- 15 28. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse de la dispersion comprend un activateur biologique de la ou des matières actives sous forme de sel soluble dans l'eau.
- 20 29. Dispersion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en activateur biologique représente jusqu'à 40 % en poids de la ou des matières actives.
30. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion se trouve sous une forme sèche.
- 25 31. Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on prépare une solution aqueuse de copolymère, de sel soluble, puis on ajoute progressivement la phase organique comprenant éventuellement une matière active.
- 30 32. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on ajoute le solide dispersé à l'émulsion, une fois celle-ci obtenue.
33. Procédé de préparation selon l'une des revendications 31 ou 32, caractérisé en ce que l'on effectue une étape de séchage une fois la dispersion obtenue.
- 35 34. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on ajoute à la dispersion une fois obtenue, une quantité supplémentaire de copolymère

33

de manière à ce que la teneur totale de ce dernier, en poids sec, soit comprise entre 10 et 20 % en poids par rapport à la phase organique.

- 5 35. Procédé de préparation selon l'une des revendications 33 ou 34, caractérisé en ce que l'on effectue le séchage en étuve, de préférence, en couche mince ; par atomisation, par lyophilisation (congélation-sublimation), ou en utilisant un tambour Duprat®.
- 10 36. Utilisation de la dispersion selon l'une des revendications 1 à 30, ou susceptible d'être obtenue selon l'une des revendications 31 à 35, dans le domaine des formulations phytosanitaires.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01F17/00 A01N25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 343 142 A (MONSANTO EUROPE SA) 23 November 1989 (1989-11-23) the whole document	1-3, 7, 9, 12-14, 16-20, 24, 25, 36
X	US 5 078 781 A (FINCH JR CHARLES W) 7 January 1992 (1992-01-07) the whole document	1-3, 7, 9, 12-14, 16-27, 36
A	EP 0 302 701 A (ROHM & HAAS) 8 February 1989 (1989-02-08) examples 8, 9	1-3, 7, 9, 12-16, 20-25, 36

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2002

Date of mailing of the international search report

10/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02239

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 007 731 A (ICI PLC) 6 February 1980 (1980-02-06) the whole document ---	1-36
A	EP 0 289 356 A (ICI PLC) 2 November 1988 (1988-11-02) the whole document ---	1-36
A	US 5 508 035 A (WESSLING RITCHIE A ET AL) 16 April 1996 (1996-04-16) the whole document ---	1-36
A	EP 0 374 796 A (DOW CHEMICAL CO) 27 June 1990 (1990-06-27) the whole document ---	1-36
A	WO 01 16187 A (REEB ROLAND ;DESTARAC MATHIAS (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR); JOA) 8 March 2001 (2001-03-08) the whole document ---	3-15
A	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998 (1998-01-15) cited in the application example 31 ---	3-15
A	WO 99 03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application example B15 -----	3-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int 1al Application No

PCT/FR 02/02239

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0343142	A	23-11-1989	AU 3485689 A	23-11-1989
			BR 8902306 A	09-01-1990
			DK 239389 A	19-11-1989
			EP 0343142 A2	23-11-1989
			JP 2017104 A	22-01-1990
			PT 90583 A	30-11-1989
			ZA 8903700 A	31-01-1990
US 5078781	A	07-01-1992	AU 5942090 A	17-01-1991
			CN 1049592 A	06-03-1991
			NZ 234278 A	25-09-1991
			PT 94512 A	08-02-1991
			WO 9100010 A1	10-01-1991
			ZA 9005101 A	24-04-1991
EP 0302701	A	08-02-1989	US 4954338 A	04-09-1990
			AT 98089 T	15-12-1993
			AU 2040488 A	20-04-1989
			BR 8803875 A	21-02-1989
			CA 1297402 A1	17-03-1992
			DE 3886127 D1	20-01-1994
			DE 3886127 T2	28-04-1994
			DK 436188 A	06-02-1989
			EP 0302701 A2	08-02-1989
			ES 2060653 T3	01-12-1994
			FI 883653 A , B,	06-02-1989
			HU 49448 A2	30-10-1989
			IE 62583 B1	08-02-1995
			IL 87333 A	13-05-1993
			JP 1131102 A	24-05-1989
			JP 8032613 B	29-03-1996
			MX 163430 B	12-05-1992
			NO 883395 A , B,	06-02-1989
			NZ 225655 A	26-11-1991
			PT 88194 A , B	30-06-1989
EP 0007731	A	06-02-1980	AU 4907879 A	31-01-1980
			EP 0007731 A2	06-02-1980
			GB 2026341 A	06-02-1980
			JP 55021486 A	15-02-1980
			ZA 7903626 A	30-07-1980
EP 0289356	A	02-11-1988	AT 90507 T	15-07-1993
			AU 608600 B2	11-04-1991
			AU 1534088 A	03-11-1988
			CA 1326631 A1	01-02-1994
			DE 3881753 D1	22-07-1993
			DE 3881753 T2	07-10-1993
			DK 235388 A	30-10-1988
			EP 0289356 A2	02-11-1988
			ES 2054802 T3	16-08-1994
			GR 3008167 T3	30-09-1993
			JP 1117802 A	10-05-1989
			JP 2858753 B2	17-02-1999
			US 5139773 A	18-08-1992
			ZA 8803090 A	31-10-1988
US 5508035	A	16-04-1996	AU 615788 B2	10-10-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/FR 02/02239

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5508035	A		AU 4082789 A BR 8904400 A DK 432489 A EP 0357149 A2 FI 894089 A JP 2167201 A	08-03-1990 17-04-1990 02-03-1990 07-03-1990 02-03-1990 27-06-1990
EP 0374796	A	27-06-1990	AU 620953 B2 AU 4693489 A BR 8906686 A CA 2005883 A1 DE 68918923 D1 DE 68918923 T2 DK 642789 A EP 0374796 A2 FI 97852 B IL 92779 A JP 2282302 A US 5089259 A US 5188824 A	27-02-1992 21-06-1990 11-09-1990 19-06-1990 24-11-1994 23-02-1995 20-06-1990 27-06-1990 29-11-1996 24-06-1994 19-11-1990 18-02-1992 23-02-1993
WO 0116187	A	08-03-2001	AU 7295900 A BR 0013695 A CN 1378563 T EP 1208119 A1 WO 0116187 A1 NO 20021013 A US 2001034428 A1 US 2001044498 A1	26-03-2001 16-07-2002 06-11-2002 29-05-2002 08-03-2001 02-05-2002 25-10-2001 22-11-2001
WO 9801478	A	15-01-1998	AT 210684 T AU 728717 B2 AU 3603397 A BR 9710219 A CA 2259559 A1 CN 1228787 A DE 69709110 D1 DE 69709110 T2 EP 0910587 A1 ES 2166092 T3 JP 2000515181 T KR 2000023688 A NZ 333277 A TW 384292 B WO 9801478 A1	15-12-2001 18-01-2001 02-02-1998 10-08-1999 15-01-1998 15-09-1999 24-01-2002 25-04-2002 28-04-1999 01-04-2002 14-11-2000 25-04-2000 29-09-2000 11-03-2000 15-01-1998
WO 9903894	A	28-01-1999	AU 8440798 A WO 9903894 A1 EP 0996643 A1 JP 2001510208 T TW 404954 B US 6262206 B1 US 2001008928 A1 US 2001039315 A1	10-02-1999 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 11-09-2000 17-07-2001 19-07-2001 08-11-2001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01F17/00 A01N25/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01F A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 343 142 A (MONSANTO EUROPE SA) 23 novembre 1989 (1989-11-23) le document en entier ---	1-3,7,9, 12-14, 16-20, 24,25,36
X	US 5 078 781 A (FINCH JR CHARLES W) 7 janvier 1992 (1992-01-07) le document en entier ---	1-3,7,9, 12-14, 16-27,36
A	EP 0 302 701 A (ROHM & HAAS) 8 février 1989 (1989-02-08) exemples 8,9 ----- -/--	1-3,7,9, 12-16, 20-25,36



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No
PCT/FR 02/02239

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 007 731 A (ICI PLC) 6 février 1980 (1980-02-06) le document en entier ----	1-36
A	EP 0 289 356 A (ICI PLC) 2 novembre 1988 (1988-11-02) le document en entier ----	1-36
A	US 5 508 035 A (WESSLING RITCHIE A ET AL) 16 avril 1996 (1996-04-16) le document en entier ----	1-36
A	EP 0 374 796 A (DOW CHEMICAL CO) 27 juin 1990 (1990-06-27) le document en entier ----	1-36
A	WO 01 16187 A (REEB ROLAND ; DESTARAC MATHIAS (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR); JOA) 8 mars 2001 (2001-03-08) le document en entier ----	3-15
A	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ; MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 (1998-01-15) cité dans la demande exemple 31 ----	3-15
A	WO 99 03894 A (CIBA GEIGY AG) 28 janvier 1999 (1999-01-28) cité dans la demande exemple B15 -----	3-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale No
PCT/FR 02/02239

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0343142	A	23-11-1989	AU 3485689 A BR 8902306 A DK 239389 A EP 0343142 A2 JP 2017104 A PT 90583 A ZA 8903700 A	23-11-1989 09-01-1990 19-11-1989 23-11-1989 22-01-1990 30-11-1989 31-01-1990
US 5078781	A	07-01-1992	AU 5942090 A CN 1049592 A NZ 234278 A PT 94512 A WO 9100010 A1 ZA 9005101 A	17-01-1991 06-03-1991 25-09-1991 08-02-1991 10-01-1991 24-04-1991
EP 0302701	A	08-02-1989	US 4954338 A AT 98089 T AU 2040488 A BR 8803875 A CA 1297402 A1 DE 3886127 D1 DE 3886127 T2 DK 436188 A EP 0302701 A2 ES 2060653 T3 FI 883653 A ,B, HU 49448 A2 IE 62583 B1 IL 87333 A JP 1131102 A JP 8032613 B MX 163430 B NO 883395 A ,B, NZ 225655 A PT 88194 A ,B	04-09-1990 15-12-1993 20-04-1989 21-02-1989 17-03-1992 20-01-1994 28-04-1994 06-02-1989 08-02-1989 01-12-1994 06-02-1989 30-10-1989 08-02-1995 13-05-1993 24-05-1989 29-03-1996 12-05-1992 06-02-1989 26-11-1991 30-06-1989
EP 0007731	A	06-02-1980	AU 4907879 A EP 0007731 A2 GB 2026341 A JP 55021486 A ZA 7903626 A	31-01-1980 06-02-1980 06-02-1980 15-02-1980 30-07-1980
EP 0289356	A	02-11-1988	AT 90507 T AU 608600 B2 AU 1534088 A CA 1326631 A1 DE 3881753 D1 DE 3881753 T2 DK 235388 A EP 0289356 A2 ES 2054802 T3 GR 3008167 T3 JP 1117802 A JP 2858753 B2 US 5139773 A ZA 8803090 A	15-07-1993 11-04-1991 03-11-1988 01-02-1994 22-07-1993 07-10-1993 30-10-1988 02-11-1988 16-08-1994 30-09-1993 10-05-1989 17-02-1999 18-08-1992 31-10-1988
US 5508035	A	16-04-1996	AU 615788 B2	10-10-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale no

PCT/FR 02/02239

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5508035 A		AU 4082789 A	08-03-1990
		BR 8904400 A	17-04-1990
		DK 432489 A	02-03-1990
		EP 0357149 A2	07-03-1990
		FI 894089 A	02-03-1990
		JP 2167201 A	27-06-1990
EP 0374796 A	27-06-1990	AU 620953 B2	27-02-1992
		AU 4693489 A	21-06-1990
		BR 8906686 A	11-09-1990
		CA 2005883 A1	19-06-1990
		DE 68918923 D1	24-11-1994
		DE 68918923 T2	23-02-1995
		DK 642789 A	20-06-1990
		EP 0374796 A2	27-06-1990
		FI 97852 B	29-11-1996
		IL 92779 A	24-06-1994
		JP 2282302 A	19-11-1990
		US 5089259 A	18-02-1992
		US 5188824 A	23-02-1993
WO 0116187 A	08-03-2001	AU 7295900 A	26-03-2001
		BR 0013695 A	16-07-2002
		CN 1378563 T	06-11-2002
		EP 1208119 A1	29-05-2002
		WO 0116187 A1	08-03-2001
		NO 20021013 A	02-05-2002
		US 2001034428 A1	25-10-2001
		US 2001044498 A1	22-11-2001
WO 9801478 A	15-01-1998	AT 210684 T	15-12-2001
		AU 728717 B2	18-01-2001
		AU 3603397 A	02-02-1998
		BR 9710219 A	10-08-1999
		CA 2259559 A1	15-01-1998
		CN 1228787 A	15-09-1999
		DE 69709110 D1	24-01-2002
		DE 69709110 T2	25-04-2002
		EP 0910587 A1	28-04-1999
		ES 2166092 T3	01-04-2002
		JP 2000515181 T	14-11-2000
		KR 2000023688 A	25-04-2000
		NZ 333277 A	29-09-2000
		TW 384292 B	11-03-2000
		WO 9801478 A1	15-01-1998
WO 9903894 A	28-01-1999	AU 8440798 A	10-02-1999
		WO 9903894 A1	28-01-1999
		EP 0996643 A1	03-05-2000
		JP 2001510208 T	31-07-2001
		TW 404954 B	11-09-2000
		US 6262206 B1	17-07-2001
		US 2001008928 A1	19-07-2001
		US 2001039315 A1	08-11-2001